

5. W2608-01

RECORDING MATERIAL

Patent number: JP1263074
Publication date: 1989-10-19
Inventor: ITOU KORENARU; others: 01
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: B41M5/12
- european:
Application number: JP19880092811 19880415
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP1263074

PURPOSE: To enhance color forming properties and the stability of developed color images, by incorporating an electron-donative colorless dye and a mixture of zinc salts of salicylic acid derivatives obtained by bringing two specified salicylic acid derivatives into reaction with a zinc compound.

CONSTITUTION: A recording material comprises an electron-donative colorless dye and a mixture of zinc salts of salicylic acid derivatives obtained by bringing salicylic acid derivatives of general formulas (I) and (II) into reaction with a zinc compound. In the formulas, each of X and Y is hydrogen, an alkyl, alkoxy, aryl or halogen, R is a divalent group, and each of R11-R14 is hydrogen, an alkyl, alkoxy, aryl, acyl or halogen. Each of the salicylic acid derivatives preferably has a total of 13 or more carbon atoms in the molecule thereof, from the viewpoint of insolubility in water. Particularly, the compound of general formula (I) preferably has a total of 23 or more carbon atoms in the molecule thereof. The amount of the salicylic acid derivative of the general formula (I) is preferably 5-50mol% based on the total amount of the two salicylic acid derivatives.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

This Page Blank (uspto)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-263074

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月19日

B 41 M 5/12

1 0 8

7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 記録材料

⑰ 特 願 昭63-92811

⑱ 出 願 昭63(1988)4月15日

⑲ 発 明 者 伊 藤 維 成 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会
社内⑲ 発 明 者 岩 倉 謙 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会
社内⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

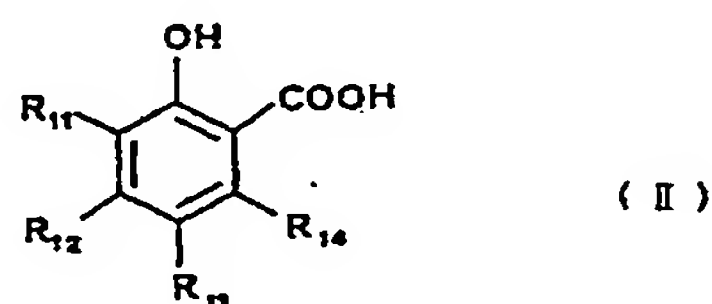
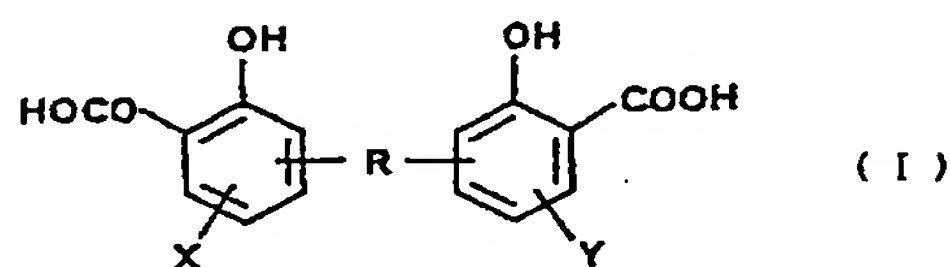
明 細 書

1. 発明の名称 記録材料

2. 特許請求の範囲

電子供与性無色染料および下記一般式(I)

で表されるサリチル酸誘導体および下記一般式

(II)で表されるサリチル酸誘導体と亜鉛化合物
を反応させて得られるサリチル酸誘導体混合亜鉛
塩を含有することを特徴とする記録材料。

ルコキシ基、アリール基、またはハロゲン原子を、
Rは2価の基を、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄は水素
原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、
アシル基またはハロゲン原子を表す。

3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明は記録材料に関し、特に発色性、発色画
像の安定性を向上させた記録材料に関する。

(従来技術)

電子供与性無色染料と電子受容性化合物を使用
した記録材料は、感圧紙、感熱紙、感光感圧紙、
通電感熱記録紙、感熱転写紙等として既によく知
られている。たとえば英国特許2140449、
米国特許4480052、同4436920、特
公昭60-23992、特開昭57-17983
6、同60-123556、同60-12355
7などに詳しい。

記録材料として、近年 (1) 発色濃度および
発色感度 (2) 発色体の堅牢性などの特性改良
に対する研究が鋭意行われている。

上式中、X、Yは水素原子、アルキル基、ア

感圧記録材料においては、発色部を塩ビシート等にフイルしておくと、発色部が可塑剤等により、消色してしまう欠点を有しており商品価値を著しく損ねていた。

また溶剤等によりカブリが生じてしまう欠点および発色体が油脂、薬品等により変褐色をおこしてしまう欠点を有している。そのため水性インキペン、油性インキペン、蛍光ペン、朱肉、接着剤、のり、ジアゾ現像液等の文具および事務用品等あるいはハンドクリーム、乳液等の化粧品等に触れると、白色部が発色したり、発色部が変褐色をおこしたりして商品価値を著しく損ねていた。

本発明者らは、電子供与性無色染料、電子受容性化合物のそれぞれについて、その油溶性、水への溶解度、分配係数、 pK_a 、置換基の極性、置換基の位置、混用での結晶性、溶解性の変化などの特性に着目し、良好な記録材料用素材および記録材料の開発を追求してきた。

(発明の目的)

従って本発明の目的は発色性および発色画像の

上式中、X、Yは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはハロゲン原子を、Rは2価の基を、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アシル基またはハロゲン原子を表す。

X、Y、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} で表される基はさらに置換基を有していてもよく、その例としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アミノカルボニル基、シアノ基などがあげられる。

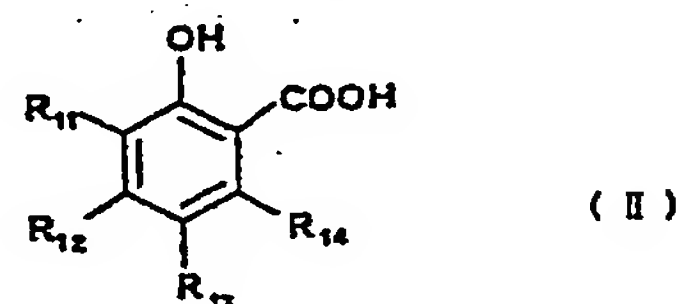
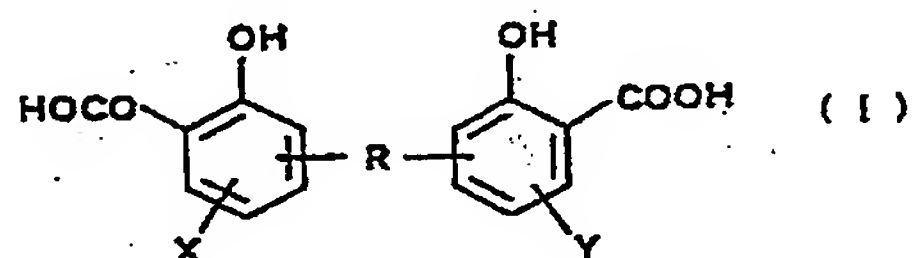
X、Yで表される置換基のうち水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、フェニル基および塩素原子が好ましい。特に炭素原子数4以上のアルキル基、アラルキル基、フェニル基がこのましい。

X、Yの具体例としては、*t*-アミル基、*t*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*t*-オクチル基、*t*-ノニル基、*t*-ドデシル基、シクロヘキシルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、 α 、 α -ジメ

安定性が良好で、しかもその他の具備すべき条件を満足した素材を用いた記録材料を提供することである。

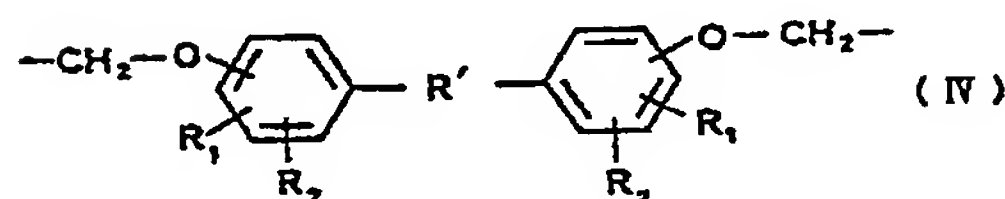
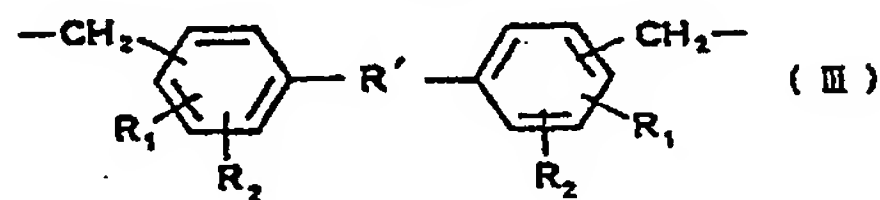
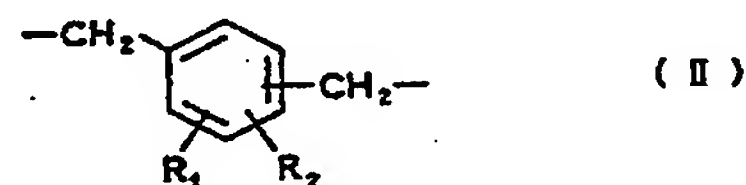
(発明の構成)

本発明の目的は電子供与性無色染料および下記一般式(I)で表されるサリチル酸誘導体および下記一般式(II)で表されるサリチル酸誘導体と亜鉛化合物を反応させて得られるサリチル酸誘導体混合亜鉛塩を含有することを特徴とする記録材料により達成された。



チルベンジル基、 α -トリルエチル基、 α -トリルイソプロピル基、ベンジルベンジル基、フェニル基、塩素原子等があげられる。

Rで表される基のうち炭素原子数1~12のアルキレン基、酸素原子を2~3ヶ含有するアルキレン基、シクロアルキレン基、テルペン基及び下記一般式(II)~(IV)で表される基が好ましい。



上記一般式(II)~(IV)において、 R_1 および R_2 は同一でも異なってもよく、水素原子、

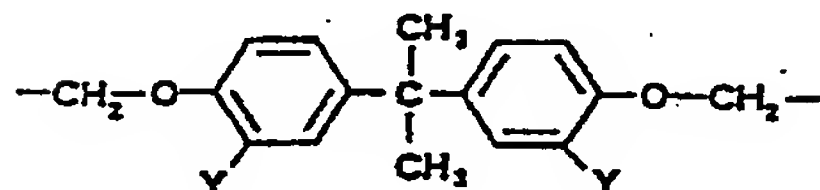
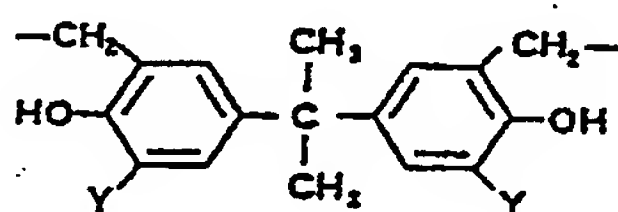
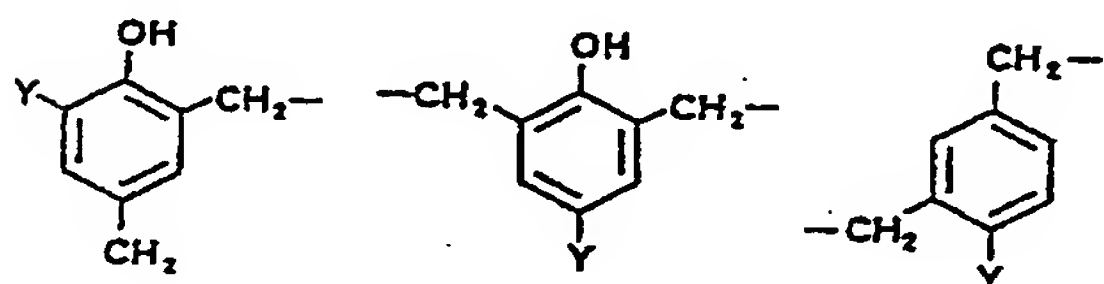
アルキル基、アラルキル基、ハロゲン原子、アリール基またはヒドロキシル基を、 R' はアルキレン残基又はアラルキレン残基を表す。

R で表される2価の基の具体例としては、 CH_2 、

$C(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)C_2H_5$ 、 $C(CH_3)_2$

C_2H_4 、 $CH_2C_2H_4CH_2$ 、 $CH_2CH(CH_2C_2H_5)CH_2$

、 H_2 。



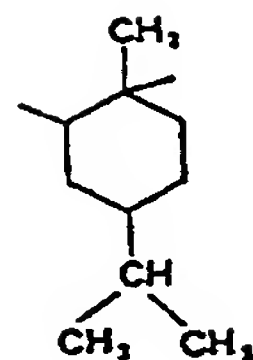
ルイソプロピル基、 α - (α -メチルベンジル) フェニルエチル基、(メシチルメチル) ベンジル基、フェニル基、ナフチル基、塩素原子、オクチルオキシ基、ベンジルオキシ基、 β -フェノキシエトキシ基、 ϵ -ヘキシル基、フェニルアセチル基等があげられる。

本発明に係わるサリチル酸誘導体は、非水溶性の点から総炭素原子数13以上のものが好ましい。特に一般式(I)で表される化合物は、総炭素原子数23以上のものが好ましい。

本発明に係わる一般式(I)及び一般式(II)で表されるサリチル酸誘導体の使用比率は、一般式(I)で表されるサリチル酸誘導体の比率が5~60mol%になることが好ましい。

本発明に係わるサリチル酸誘導体の具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式(I)で表されるサリチル酸誘導体の例2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5-メチルフェニルメチル)-4- ϵ -ノニルフェノール、2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3



(Yは前述の基を表す。)

等があげられる。

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} で表される基のうち水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、フェニル基および塩素原子が好ましい。

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} で表される基の具体的な例としては、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 ϵ -ブチル基、 ϵ -オクチル基、ノニル基、 ϵ -アミル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルシクロヘキシル基、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、 α -トリルエチル基、 α -トリ

-カルボキシ-5-メチルフェニルメチル)-4- ϵ -ドデシルフェノール、2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5-メチルフェニル)-6- ϵ -ブチルフェノール、2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)-4- ϵ -ドデシルフェノール、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5- ϵ -オクチルフェニル)-4-ブチルフェノール、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5- α -メチルベンジルフェニル)-4- ϵ -ノニルフェノール、ビス(2-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5- ϵ -オクチルフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5- ϵ -ブチルフェニル)プロパン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-カルボキシクミル)ベンゼン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5- ϵ -オクチルフェニル)-2-エチルヘキサン、2, 2-ビス(4-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5-メチルフェニルメチルオキシ)フェニル)プロパン、1, 3-ビス

(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)-
2-メチル-5-イソプロピルシクロヘキサン、
ビス(4-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5- α 、
 α -ジメチルベンジルフェニル)メタン、ビス
(4-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5- ϵ -オ
クチルフェニル)メタンなど。

一般式(II)で表されるサリチル酸誘導体の例
3-フェニルサリチル酸、5-p- α -メチルベ
ンジル- α -メチルベンジルサリチル酸、4-p
-メトキシフェノキシエトキシサリチル酸、4-
フェノキシエトキシサリチル酸、5-p-ベンジ
ル- α -メチルベンジルサリチル酸、3-キシリ
ル-5-(α 、 α -ジメチルベンジル)サリチル
酸、3,5-ビス-(α -メチルベンジル)サ
リチル酸、3,5-ジシクロペンタジエニルサ
リチル酸、3,5-ジ- ϵ -オクチルサリチル酸、
3- α -メチルベンジル-5-フェニルサリチル
酸、3-フェニル-5- α -メチルベンジルサ
リチル酸、3-フェニル-5- α 、 α -ジメチルベ
ンジルサリチル酸、3,5-ビス-(トリルエチ

ル)サリチル酸、5-(1,3-ジフェニルブチ
ル)サリチル酸、5-[α -(α -メチルベンジ
ル)フェニルエチル]サリチル酸、4-(メシチ
ルメチル)ベンジルサリチル酸、4-[3-(4
-メシチルメチルベンジル)-2,4,6-トリ
メチルベンジル]サリチル酸、3,5-ビス- ϵ -
ノニルサリチル酸、3,5-ビス- ϵ -ドデシ
ルサリチル酸、5-シクロヘキシルシクロヘキシ
ルサリチル酸などがあげられる。

本発明に係わる亜鉛化合物としては酸化亜鉛、
水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛など
が挙げられる。これらの中で特にサリチル酸誘導
体のアルカリ金属塩と硫酸亜鉛、塩化亜鉛を用い
る場合が好ましく、亜鉛塩化後の処理が極めて用
意になる。

なお亜鉛化合物にニッケル化合物を共存させて
おいてもかまわない。

本発明に係わるサリチル酸誘導体混合亜鉛塩は、
水又は水と有機溶媒の混合物中で2種以上のサリ
チル酸誘導体のアルカリ金属塩と亜鉛化合物を反

応させることにより容易に得られる。

特に水と有機溶媒の混合物中で亜鉛塩化する方
法は、製造時の操作性および亜鉛塩化の特率、純
度の点で利点があり好ましい。有機溶媒としては
水への溶解度が小さく、かつ該サリチル酸誘導体
の亜鉛塩の溶解度が大きいものが好ましく、芳香
族化合物、ハロゲン化合物、エステル化合物などが
あげられる。具体的には、トルエン、キシレン、
トリクレン、酢酸エチルなどがあげられる。

また本発明に係わる記録材料では、さらによく
知られている本発明外の、フェノール誘
導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ペ
ントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラッ
ク樹脂、金属錯体などを併用して用いてもよい。
これらの例は特公昭40-9309号、特公昭4
5-14039号、特開昭52-140483号、
特開昭48-51510号、特開昭57-210
886号、特開昭58-87089号、特開昭5
9-11286号、特開昭60-176795号、
特開昭61-95988号等に記載されている。

本発明に係わる電子供与性無色染料にはトリフ
エニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化
合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタ
リド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ロー
グミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系
化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化
合物、フルオレン系化合物など各種の化合物があ
る。

フタリド類の具体例は米国再発行特許明細書第2
3,024号、米国特許明細書第3,491,1
11号、同第3,491,112号、同第3,4
91,116号および同第3,509,174号、
フルオラン類の具体例は米国特許明細書第3,6
24,107号、同第3,627,787号、同
第3,641,011号、同第3,462,82
8号、同第3,681,390号、同第3,92
0,510号、同第3,959,571号、スピ
ロジピラン類の具体例は米国特許明細書第3,9
71,808号、ピリジン系およびピラジン系化
合物類は米国特許明細書第3,775,424号、

同第3, 853, 869号, 同第4, 246, 318号, フルオレン系化合物の具体例は特願昭61-240989号等に記載されている。

本発明による記録材料において電子受容性化合物は、電子供与性無色染料の50～5000重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは100～2000重量%である。電子受容性化合物のうち本発明のサリチル酸誘導体が20重量%以上含まれる事が好ましく、特に30重量%以上含まれることが好ましい。

これらを記録材料に適用する場合には微分散物ないし微小滴あるいはフィルム状にして用いられる。

更に、その際には、記録材料の分野、高分子樹脂の分野で良く知られている種々の添加剤たとえば顔料、ワックス、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤などの添加剤が用いられる。

本発明に係わる記録材料は発色画像の安定性が極めて良好であり、この効果は感圧および感熱記

して、溶媒（アルキル化ナフタレン、アルキル化ジフェニル、アルキル化ジフェニルメタン、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィンなどの合成油；木綿油、ヒマシ油などの植物油；動物油；鉱物油あるいはこれらの混合物など、および／または必要により極性溶媒）に溶解し、これをマイクロカプセル中に含有させ、紙、上質紙、プラスチックシート、樹脂コートテッド紙などに塗布することにより発色剤シートをうる。

また電子受容性化合物は必要に応じて添加剤、極性溶媒等を混合して、スチレンブタジエンラテックス、ポリビニールアルコールの如きバインダー中に分散させ、後述する顔料とともに紙、プラスチックシート、樹脂コートテッド紙などの支持体に塗布することにより顕色剤シートを得る。

電子供与性無色染料および電子受容性化合物の使用量は所望の塗布厚、感圧記録紙の形態、カプセルの製法、その他の条件によるのでその条件に応じて適宜選べばよい。当業者がこの使用量を決定することは容易である。

録材料において著しい。

感圧紙に用いる場合には、米国特許第2, 505, 470号、同2, 505, 471号、同2, 505, 489号、同2, 548, 366号、同2, 712, 507号、同2, 730, 456号、同2, 730, 457号、同3, 103, 404号、同3, 418, 250号、同4, 010, 038号などの先行特許に記載されているように種々の形態をとりうる。最も一般的には電子供与性無色染料および電子受容性化合物を別々に含有する少なくとも一対のシートから成る。

カプセルの製造方法については、米国特許2, 800, 457号、同2, 800, 458号に記載された親水性コロイドゾルのコアセルベーションを利用した方法、英国特許867, 797号、同950, 443号、同989, 264号、同1, 091, 076号などに記載された界面重合法あるいは米国特許3, 103, 404号に記載された手法等がある。

一般には、電子供与性無色染料を単独又は混合

感熱紙に用いる場合には、特願昭62-144, 989号、特願昭62-244, 883号明細書等に記載されているような形態をとる。具体的には、電子供与性無色染料および電子受容性化合物は分散媒中で10μ以下、好ましくは3μ以下の粒径まで粉砕分散して用いる。分散媒としては、一般に0.5ないし10%程度の濃度の水溶液高分子水溶液が用いられ分散はボールミル、サンドミル、横型サンドミル、アトライタ、コロイダルミル等を用いて行われる。

使用される電子供与性無色染料と電子受容性化合物の比は、重量比で1:10から1:1の間が好ましく、さらには1:5から2:3の間が特に好ましい。その際、熱可融性物質を、併用することが好ましい。これらは電子供与性無色染料と同時に又はサリチル酸誘導体と同時に微分散して用いられる。これらの使用量はサリチル酸誘導体物に対して、20%以上300%以下の重量比で添加され、特に40%以上150%以下が好ましい。

電感熱紙紙は例えば特開昭49-11344号、

特開昭50-48930号などに記載の方法によって製造される。

感光感圧紙は例えば特開昭57-179836号などに記載の方法によって製造される。

(発明の実施例)

以下に実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例において特に指定のない限り、重量%を表す。

実施例-1

1) 電子供与性無色染料含有カプセルシートの調製

ポリビニルベンゼンスルホン酸の一部ナトリウム塩(ナショナルスターチ社製、VERSA, TL500)5部を熱水95部に溶解した後冷却する。これに水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH4.0とした。一方電子供与性無色染料の3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリドを4.5%溶解したジイソプロピルナフタレン30部、パラフィン油50部と

酢酸ブチル20部の混合溶媒を前記ポリビニルベンゼンスルホン酸の一部ナトリウム塩の5%水溶液100部に乳化分散して直径4.0μの粒子サイズをもつ乳化液を得た。別にメラミン6部、37重量%ホルムアルデヒド水溶液11部、水30部を60°Cに加熱攪拌して30分後に透明なメラミンホルムアルデヒド初期重合物の水溶液を得た。この水溶液を上記乳化液と混合した。攪拌しながらリン酸2M溶液でpHを6.0に調節し、液温を65°Cに上げ6時間攪拌を続けた。このカプセル液を室温まで冷却し水酸化ナトリウム水溶液でpH9.0に調節した。

この分散液に対して1.0重量%ポリビニルアルコール水溶液200部およびデンプン粒子50部を添加し、加水してマイクロカプセル分散液の固形分濃度20%溶液を調整した。

この塗液を50g/m²の原紙に5g/m²の固形分を塗布されるようにエアナイフコーターにて塗布、乾燥し電子供与性無色染料含有カプセルシートを得た。

2) 電子受容性化合物シートの調製

ビス(2-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5-tert-オクチルフェニル)メタンのナトリウム塩6部と3,5-ビス(α-メチルベンジル)サリチル酸のナトリウム塩10部の混合物から合成した混合亜鉛塩10部、炭酸カルシウム80部、酸化亜鉛20部、ヘキサメタリン酸ナトリウム1部と水200部からなる分散液をサンドグライダーにて平均粒径3μになるように分散した。この分散液に10%PVA水溶液100部およびカルボキシ変性SBRラテックス10部(固形分として)を添加し、こけい分濃度が20%になるように加水し、塗液を得た。この塗液を50g/m²の原紙に5.0g/m²の固形分が塗布されるようにエアナイフコーターにて塗布、乾燥し電子受容性化合物シートを得た。電子供与性無色染料含有マイクロカプセルシート面を、電子受容性化合物シートに重ね600kg/cm²の荷重をかけたところ、青色に発色した。得られた画像上に軟質ポリ塩化ビニルシート(厚さ0.5mm、可塑剤

としてジブチルフタレート15重量%及びジオクチルフタレート7重量%含有)を重ね、30°C、RH20%の雰囲気中100g/cm²の荷重を付加し50日間放置したところ、画像の褪色およびにじみは観察されなかった。

実施例-2

電子受容性化合物のみを1,6-ビス(4-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5-メチルフェニルメチル)-4-tert-ニルフェノールのナトリウム塩6部と3,5-ビス(tert-オクチルサリチル酸)のナトリウム塩6部の混合物から合成した混合亜鉛塩10部に置き実施例1と同様に電子受容性化合物シートを得た。実施例1と同様に発色させた後、軟質ポリ塩化ビニルシートを接触させたところ、画像の褪色およびにじみは観察されなかった。

実施例-3

電子受容性化合物のみを2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5-sec-ブチルフェニルメチル)プロパンのナトリウム塩3部と

3, 5-ビス(α-メチルベンジル)サリチル酸のナトリウム塩8部の混合物から合成した混合亜鉛塩10部に変え実施例1と同様にして電子受容性化合物シートを得た。実施例1と同様にして発色させた後、軟質ポリ塩化ビニルシートを接触させたところ、画像の褪色およびにじみは観察されなかった。

〔参考例〕

混合亜鉛塩の製造方法

1, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5-メチルフェニルメチル)-4-ターノニルフェノールのナトリウム塩6部と3, 5-ビス(1-オクタチルサリチル酸)のナトリウム塩6部の水200ml溶液を70°Cで攪拌した。この溶液にトルエン30mlと酢酸エチル30mlを加えた後、硫酸亜鉛七水和物10gを水100mlに溶解した溶液を加えた。30分間攪拌後50°Cに冷却し分液する。トルエン、酢酸エチルを減圧かに留去し、1, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5-メチルフェニルメチル)-4

ターノニルフェノールと3, 5-ビス(1-オクタチルサリチル酸)の混合亜鉛塩の無定形固体をえた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

This Page Blank (uspto)